

广东北江上游流域农田土壤有机氯农药残留及其分布特征

岳强¹, 管玉峰^{2, 3*}, 涂秀云², 吴宏海²

1. 韶关学院英东生命科学学院, 广东 韶关 512005; 2. 华南师范大学化学与环境学院, 广东 广州 510006;

3. 中国科学院广州地球化学研究所有机地球化学国家重点实验室, 广东 广州 510640

摘要: 北江是珠江的重要支流之一, 为确定北江上游流域农田土壤有机氯农药 (OCPs) 的含量、来源以及分布特征, 2010年11月, 对该区域水稻田、菜地和果园土壤进行了采样、处理以及GC/MS分析。研究表明: 27种OCPs中, 除环氧七氯、狄氏剂、硫丹I、反式九氯、顺式九氯、异狄氏剂醛和甲氧氯外, 其余均有不同程度的检出。总OCPs质量分数为2.71~62.4 ng·g⁻¹, 平均11.9 ng·g⁻¹; 含量最高的为DDTs, 其次为硫丹和HCHs, 其质量分数范围分别为1.82~60.3、0.103~19.6和nd (未检出)~1.74 ng·g⁻¹; 水稻田土壤DDTs的含量与果园相当, 但明显高于菜地的残留水平。研究区域OCPs的源分析表明, HCHs主要来自于早期商业HCHs和林丹农药的残留, DDTs源于商业DDTs和三氯杀螨醇农药的残留。北江上游流域农田表层土壤OCPs储量约为342 kg, 其中DDTs 243 kg、硫丹63.7 kg、HCHs 15.0 kg。与国内外同类型报道相比, 结合我国GB 15618-1995《土壤环境质量标准》, 研究区域土壤OCPs残留的程度较低。

关键词: 农田土壤; 北江; 有机氯农药; 残留; 分布特征

中图分类号: X53

文献标志码: A

文章编号: 1674-5906 (2012) 02-0321-06

有机氯农药 (Organochlorine pesticide, 简称OCPs) 曾是一种广谱型的化学杀虫剂, 但难降解, 易构成人体健康和生态环境的潜在危害^[1]。虽然我国从1983年开始就逐步禁止OCPs的使用, 但目前仍可在多种土地利用类型的土壤中检出^[2-6]

广东珠江是我国的7大水系之一, 流域内河流纵横交错, 土壤肥沃, 是传统的农业种植区, 分布着众多大中型城市, 其饮用水源主要来源于珠江上游的北江、西江和东江。由于在过去的农业发展过程中, DDTs、HCHs等OCPs被广泛应用于病虫害防治, 虽时过境迁, 仍有大量的OCPs被蓄积在流域内的土壤中^[3,7], 而蓄积的OCPs又会通过地表径流进入水体, 从而对水生生态系统、饮用水源乃至人民群众的健康构成威胁。近年来, 有关珠江三角洲土壤OCPs的污染已有不少研究报道^[1,3,7-10], 但作为珠江上游重要生态屏障的北江流域农田土壤OCPs残留的研究还未见有报道。本文选取北江韶关流域农田土壤作为研究对象, 检测了27种典型的OCPs, 并分析了其残留量、来源以及分布特点, 以期对整个珠江流域OCPs的风险评价提供基础数据。

1 方法与材料

1.1 样品采集与处理

韶关地处粤北, 位于东经 112°50'~114°45'、北纬 23°5'~25°31'之间, 南邻广州市, 被称为广东

的北大门。境内河流主要属珠江流域的北江水系, 主要支流有浈江、武江、锦江、南水等, 呈羽状汇入北江。2010年11月, 在北江韶关流域典型地区布设20个土壤样点 (见图1), 各采样点均用GPS定位。采取梅花形多点采样混合法 (中心点和距中心4个方向各5m处的点采集混合) 采集了包括稻田、菜地和果园等表层土壤 (0~10 cm) 样品, 并利用四分法留取1 kg装入棕色广口玻璃瓶运回实验室冷冻 (-18℃) 保存至分析。

土壤样品在实验室经冷冻干燥后, 去除石块、植物等非土壤物质, 研磨过80目筛。称取土壤样品10 g, 用抽提过的滤纸包紧后置于索氏抽提器中, 分别加入回收率指示物和活化过的铜片, 用200 mL V(二氯甲烷): V(丙酮) = 1:1的混合液索氏萃取48 h。将提取液用Zymark TurboVap 500自动浓缩仪浓缩并置换溶液为正己烷后定容至1 mL, 转移至硅胶/氧化铝 (12 cm 硅胶, 6 cm 氧化铝) 层析柱分离纯化。先用5 mL正己烷淋洗柱子, 再用80 mL V(二氯甲烷): V(二氯甲烷) = 7:3混合溶剂淋洗, 将淋洗液浓缩, 再用柔和的氮气定容至0.1 mL, 加入内标 (PCB-82) 进行GC/MS分析。

1.2 仪器分析及色谱条件

采用 Agilent 7890GC/5975MS 质谱联用仪, DB-5MS (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm) 色谱柱, 选

基金项目: 国家自然科学基金项目 (41003050); 中科院广州地化所有机地球化学国家重点实验室项目 (OGL-200904); 韶关市科技计划项目 (韶科管 2010-06)

作者简介: 岳强 (1968年生), 男, 副教授, 博士, 主要从事污染物环境行为及健康效应的研究。E-mail: yueqiang1997@163.com

*通信作者: 管玉峰 (1980年生), 男, 讲师, 博士, 主要从事环境污染物的环境行为研究。E-mail: renlin0101@126.com

收稿日期: 2012-02-05

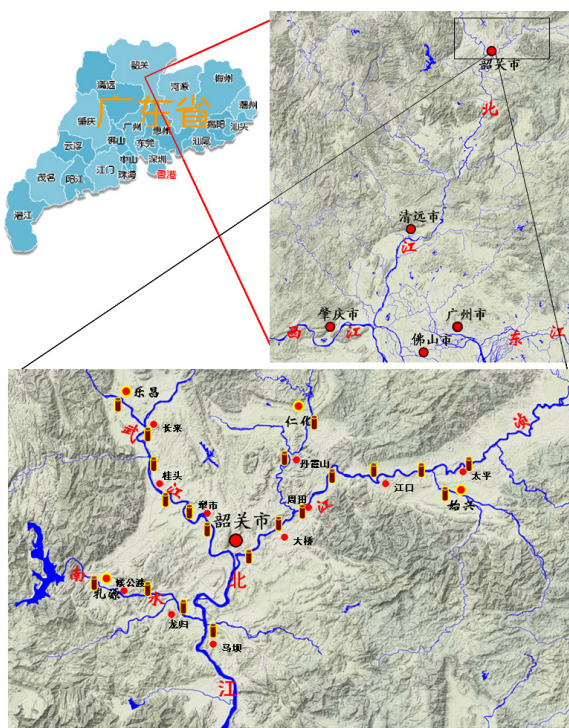


图 1 韶关北江流域农田土壤采样示意图

Fig. 1 Map of sampling sites of the Beijiang watershed in Shaoguan

择离子检测 (SIM) 模式测量。色谱条件为: 载气 (高纯 He) 恒压为 10 psi, 初始柱温为 80 °C (保持 1 min), 以 20 °C·min⁻¹ 的速率升至 240 °C (保持 6 min), 再以 10 °C·min⁻¹ 的速率升至 280 °C (保持 8 min); 进样口和离子源温度分别为 260 和 230 °C; 无分流自动进样 1 μL。

1.3 质量保证与质量控制 (QA/QC)

用野外空白、实验空白、空白加标和平行样等进行质量控制 (QA/QC), 每个分析样品 (包括 QA/QC 样品) 都添加回收率指示标样。所有样品和空白 PCB-67 和 PCB-191 的回收率分别为 77.2% 和 81.4%。选择标准曲线的最低浓度作为报告检测限 (RLs)。结果只在空白样中检测出较低浓度的六氯苯、反式氯丹和顺式氯丹, 最终数据都经过了空白值扣除校正。

2 结果与讨论

2.1 OCPs 的残留状况及分布特征

对研究区域土壤 27 种 OCPs 的检测分析结果显示, 除了环氧七氯、硫丹 I、狄氏剂、反式九氯、顺式九氯、异狄氏剂醛和甲氧氯未被检出外, 其余 20 种 OCPs 均有不同程度的检出 (见表 1), 其中 DDTs (82.4% ~ 100%)、硫丹硫酸盐 (100%)、六氯苯 (94.1%) 和灭蚁灵 (76.5%) 检出率较高, HCHs (17.6% ~ 52.9%) 异构体次之, 七氯、艾氏剂、异狄氏剂、异狄氏剂酮、反式氯丹、顺式氯丹和硫丹 II 7 种 OCPs 只在少数土壤样点中被检出。总 OCPs

的质量分数范围在 2.71 ~ 62.4 ng·g⁻¹ 之间, 平均质量分数和中间值分别为 11.9 和 6.90 ng·g⁻¹, 其中最高质量分数和较高质量分数都出现在浈江流域的周田镇 (62.40 ng·g⁻¹)、江口镇 (26.05 ng·g⁻¹)、太平镇 (21.82 ng·g⁻¹) 等采样点; 从北江水系各支流流域来看, 土壤 OCPs 质量分数均值呈现出浈江 (16.74 ng·g⁻¹) > 北江 (12.71 ng·g⁻¹) > 南水 (8.87 ng·g⁻¹) > 锦江 (7.49 ng·g⁻¹) > 武江 (5.63 ng·g⁻¹) 的趋势。上述分析结果表明, 北江韶关流域历史上可能曾广泛施用过含 DDTs、六氯苯 (HCB)、硫丹和灭蚁灵的农药, 但含 HCHs 等其他有机氯的农药在施用量和使用范围上相对较小。

2.1.1 DDTs

DDTs 是北江韶关流域农田土壤中 OCPs 的重要组份, 约占总 OCPs 的 71%, 其质量分数范围为 1.82 ~ 60.3 ng·g⁻¹, 平均值和中间值分别为 8.57 和 3.96 ng·g⁻¹ (表 1)。最高质量分数点出现在浈江流域周田镇的水稻田 (60.3 ng·g⁻¹), 其次在浈江太平镇水稻田 (19.1 ng·g⁻¹) 和锦江丹霞镇果园土壤样 (10.5 ng·g⁻¹), 其余各采样点质量分数仅在 1.8 ~ 7.0 ng·g⁻¹ 之间。在 DDTs 的衍生物中, p'p-DDE 是最主要的组份, 约占 DDTs 的 32% (范围 10% ~ 87%), 其次是 o'p-DDD 和 o'p-DDT, 分别占 DDTs 的 16% 和 14%。

1950s 至今, 我国累计生产 DDTs 产品约 45.9 万吨, 除约 6 万吨被用于三氯杀螨醇生产外^[11-12], 其余都被广泛施用在农作物的病虫害防治上^[13-14]。与广东省其它地区相比 (见表 2), 北江韶关流域土壤 DDTs 的残留量与广州市郊区土壤^[6] 和雷州半岛土壤^[15] 相近, 但低于广东省的珠三角^[3,10,16]、深圳市^[4]、潮汕^[17] 等地。与国内外其它地区相比, 本研究区域土壤的 DDTs 含量不仅低于我国上海^[2]、苏南^[18]、浙北^[19]、成都^[20]、湘江流域^[21]、海河流域^[22] 等地区, 也低于印度^[23] Dibrugarh、Nagaon 和墨西哥^[24] 等国家和地区。综上, 目前北江韶关流域农田土壤的 DDTs 残留处于相对较低的水平。

2.1.2 HCHs

HCHs 只在部分土壤样中被检测出, 总 HCHs 质量分数为 nd ~ 1.74 ng·g⁻¹, 平均值和中间值分别为 0.531 和 0.394 ng·g⁻¹ (表 1)。相对较高的 HCHs 点出现在浈江太平镇 (1.52 ng·g⁻¹) 和周田镇 (0.71 ng·g⁻¹) 的水稻田、武江犁市镇 (1.27 ng·g⁻¹) 和南水候公渡镇 (1.74 ng·g⁻¹) 的菜地土样中。HCHs 4 个异构体的残留量依次为 $w_{\beta\text{-HCH}} > w_{\delta\text{-HCH}} > w_{\alpha\text{-HCH}} > w_{\gamma\text{-HCH}}$, $\beta\text{-HCH}$ 和 $\delta\text{-HCH}$ 占绝大多数, 检出率也分别达到 35.3% 和 52.9%。与文献报道的国内外土壤 HCHs 残留量的比较显示 (表 2), 该区域土壤 HCHs 的残留水平不仅低于广州^[3,6,16], 更低于广东省的深圳^[4]、

表1 表层土壤中有机氯农药残留状况
Table 1 Organochlorine pesticide residues in surface soils ng·g⁻¹

| 化合物 | Compounds | 所有表层土壤 | | | | 水田土壤 | | 菜地土壤 | | 果园土壤 |
|---------------|---------------------|--------------|-------|-------|------|-------------|-------|-------------|-------|-------|
| | | W 范围 | W 均值 | W 中值 | 检出率 | W 均值±S.D. | W 中值 | W 均值±S.D. | W 中值 | W 均值 |
| α -六六六 | α -HCH | nd ~ 0.469 | 0.074 | - | 29.4 | 0.074±0.141 | - | 0.108±0.130 | 0.069 | nd |
| β -六六六 | β -HCH | nd ~ 1.03 | 0.206 | - | 35.3 | 0.144±0.261 | - | 0.385±0.433 | 0.319 | nd |
| γ -六六六 | γ -HCH | nd ~ 0.269 | 0.031 | - | 17.6 | 0.039±0.090 | - | 0.021±0.047 | nd | nd |
| δ -六六六 | δ -HCH | nd ~ 0.620 | 0.204 | 0.196 | 52.9 | 0.232±0.246 | 0.196 | 0.236±0.217 | 0.356 | nd |
| o'p-DDE | o'p-DDE | nd ~ 2.66 | 0.330 | 0.194 | 82.4 | 0.369±0.771 | 0.146 | 0.256±0.089 | 0.234 | 0.266 |
| o'p-DDD | o'p-DDD | 1.02 ~ 2.60 | 1.39 | 1.19 | 100 | 1.41±0.555 | 1.18 | 1.32±0.150 | 1.34 | 1.46 |
| o'p-DDT | o'p-DDT | 0.191 ~ 6.89 | 1.20 | 0.505 | 100 | 1.17±1.95 | 0.467 | 0.588±0.271 | 0.595 | 4.61 |
| p'p-DDE | p'p-DDE | 0.208 ~ 52.5 | 4.63 | 1.50 | 100 | 5.96±15.5 | 1.22 | 2.32±2.08 | 1.76 | 1.50 |
| p'p-DDD | p'p-DDD | nd ~ 2.72 | 0.417 | 0.125 | 82.4 | 0.503±0.885 | 0.071 | 0.262±0.234 | 0.213 | 0.235 |
| p'p-DDT | p'p-DDT | nd ~ 2.42 | 0.519 | 0.267 | 94.1 | 0.473±0.655 | 0.210 | 0.239±0.107 | 0.267 | 2.42 |
| 七氯 | Heptachlor | nd ~ 0.867 | 0.051 | - | 5.9 | 0.079±0.261 | - | nd | - | nd |
| 艾氏剂 | Aldrin | nd ~ 1.97 | 0.116 | - | 5.9 | 0.179±0.593 | - | nd | - | nd |
| 异狄氏剂 | Endrin | nd ~ 0.920 | 0.054 | - | 5.9 | 0.084±0.277 | - | nd | - | nd |
| 异狄氏剂酮 | Endrin ketone | nd ~ 0.208 | 0.031 | - | 17.6 | 0.048±0.085 | - | nd | - | nd |
| 反式氯丹 | α -Chlordane | nd ~ 0.061 | 0.014 | - | 29.4 | 0.016±0.023 | - | 0.012±0.027 | - | nd |
| 顺式氯丹 | β -chlordane | nd ~ 0.018 | 0.001 | - | 5.9 | 0.002±0.006 | - | nd | - | nd |
| 硫丹 II | Endosulfan II | nd ~ 1.34 | 0.079 | - | 5.9 | nd | - | 0.268±0.599 | - | nd |
| 硫丹硫酸盐 | endosulfansulfate | 0.103 ~ 19.6 | 2.07 | 0.63 | 100 | 1.26±1.57 | 0.655 | 4.23±8.59 | 0.282 | 0.230 |
| 六氯苯 | HCB | nd ~ 0.862 | 0.190 | 0.104 | 94.1 | 0.147±0.241 | 0.065 | 0.308±0.258 | 0.246 | 0.075 |
| 灭蚁灵 | mirex | nd ~ 0.972 | 0.253 | 0.173 | 76.5 | 0.173±0.170 | 0.163 | 0.440±0.430 | 0.264 | 0.202 |
| 环氧七氯 | heptachlorepoxide | nd | - | - | 0 | nd | - | nd | - | nd |
| 硫丹 I | Endosulfan I | nd | - | - | 0 | nd | - | nd | - | nd |
| 狄氏剂 | Endrin | nd | - | - | 0 | nd | - | nd | - | nd |
| 反式九氯 | trans-Nonachlor | nd | - | - | 0 | nd | - | nd | - | nd |
| 顺式九氯 | cis-nonachlor | nd | - | - | 0 | nd | - | nd | - | nd |
| 异狄氏剂醛 | endrin aldehyde | nd | - | - | 0 | nd | - | nd | - | nd |
| 甲氧氯 | Methoxychlor | nd | - | - | 0 | nd | - | nd | - | nd |
| 总 HCHs | HCHs | nd ~ 1.74 | 0.53 | 0.394 | - | 0.480±0.596 | 0.394 | 0.750±0.754 | 0.675 | nd |
| 总 DDTs | DDTs | 1.82 ~ 60.3 | 8.57 | 3.96 | - | 10.2±18.4 | 3.05 | 4.98±2.45 | 4.81 | 10.5 |
| 总氯丹 | Chlordances | nd ~ 0.077 | 0.015 | - | - | 0.018±0.027 | - | 0.012±0.027 | - | nd |
| 总硫丹 | Endosulfans | 0.103 ~ 20.9 | 2.15 | 0.630 | - | 1.26±1.57 | 0.655 | 4.50±9.18 | 0.282 | 0.230 |
| 有机氯农药 | OCPs | 2.71 ~ 62.4 | 11.9 | 6.90 | - | 12.6±17.6 | 6.30 | 11.0±8.83 | 7.50 | 11.0 |

nd为低于检测限, 未检出; S. D.为标准差; 检出率为%

潮汕^[17]和顺德^[10], 也远低于海河流域^[22]、印度 Dibrugarh 和 Nagaon 地区^[23]。总之, 北江韶关流域农田土壤 HCHs 的残留量处于国内外较低水平。

2.1.3 总氯丹和灭蚁灵

工业生产的氯丹由 140 多种化合物组成, 包括反式氯丹 (15%)、顺式氯丹 (15%)、反式九氯 (15%) 和七氯 (3.8%) 等^[26]。氯丹在我国主要用于白蚁的防治, 而广东省又是我国氯丹使用量较多的省份之一, 在 1997-2001 年间, 累计施用氯丹约 376 t^[27]。但本研究只在少量样品中检测出反式氯丹、顺式氯丹和七氯, 而反式九氯和顺式九氯在所有样品中都未有检出。总的氯丹质量分数范围是 nd ~ 0.077 ng·g⁻¹, 平均值 0.015 ng·g⁻¹, 远低于珠江三角洲土壤中氯丹的残留水平 (均值 1.53 ng·g⁻¹)^[28], 表明本研究区域内氯丹的历史使用量可能相对

较少。

灭蚁灵是另一种广泛用于白蚁防治的 OCPs。广东省在 1997-2001 年累计使用了 1.45 t^[27]。本研究灭蚁灵的检出率高达 76.5%, 其质量分数在 nd ~ 0.972 ng·g⁻¹ 之间, 平均值和中间值分别为 0.253 和 0.173 ng·g⁻¹ (表 1), 显示该区域白蚁的防治可能以灭蚁灵为主。

2.2 OCPs 的源识别

环境中残留的 DDTs 主要来源于历史上曾经使用的 DDTs 和近期施用的三氯杀螨醇农药。传统的 DDTs 类农药以 p'p-DDT 为主, $w_{o'p-DDT}/w_{p'p-DDT}$ 比值在 0.2 ~ 0.3 之间; 而三氯杀螨醇则以 o'p-DDT 为主, $w_{o'p-DDT}/w_{p'p-DDT}$ 比值在 1.3 ~ 9.3 之间^[12-13]。本研究除了 1 个样品 (滨江大桥镇) 未检出 p'p-DDT 外, 其它样品 $w_{o'p-DDT}/w_{p'p-DDT}$ 的比值范围是 0.37 ~ 4.80, 均值

表2 不同地区表层土壤中有机氯农药残留量
Table 2 Concentrations of Organochlorine pesticide in surface soils from different area ng·g⁻¹

| 地点(采样时间) | 土壤利用类型 | W _{六氯苯} | W _{DDTs} | W _{HCHs} | W _{总疏丹} |
|---|--------|--------------------------------|---------------------------------|-------------------------------|-------------------|
| 韶关(2010) | 水稻田 | nd ~ 0.86(0.147 ^a) | 1.82 ~ 60.3(10.2 ^a) | nd ~ 1.59(0.48 ^a) | 0.10 ~ 4.82(1.26) |
| | 菜地 | 0.11 ~ 0.75(0.31) | 2.52 ~ 8.99(5.0) | nd ~ 1.74(0.75) | 0.21 ~ 20.9(4.50) |
| 广州市(2008) ^[6] | 水稻田 | | 2.43 ~ 7.83(5.2) | 0.4 ~ 1.52(1.07) | 0.32 ~ 1.96(1.16) |
| | 菜地 | | 8.74 ~ 25.7(16.75) | 2.86 ~ 6.44(4.48) | 2.76 ~ 4.28(3.62) |
| 广州市(2002) ^[16] | 菜地 | | 3.58 ~ 831(82.1) | 0.19 ~ 42(4.42) | |
| 广州市(2004) ^[3] | 农田 | | 7.61 ~ 663(64.6) | 0.21 ~ 104(6.2) | |
| 深圳市(2007) ^[4] | 多种类型 | | 1.93 ~ 199(60.8) | 0.35 ~ 281(22.0) | 0.26 ~ 46.8(5.68) |
| 广东省(2005) ^[10] | 多种类型 | | nd ~ 157.8(10.2) | nd ~ 104.4(5.9) | nd ~ 915.5(15.1) |
| 潮汕地区(2002) ^[17] | 水稻田 | | nd ~ 152.7(21.3) | nd ~ 104.4(13.5) | nd ~ 119.8(31.8) |
| | 菜地 | | nd ~ 152.2(30) | nd ~ 96.7(16.3) | nd ~ 235(34.6) |
| 雷州半岛(2004) ^[15] | 水稻田 | | 0.04 ~ 24.3(4.27) | 0.08 ~ 6.85(2.78) | |
| | 菜地 | | 0.12 ~ 52(5.57) | nd ~ 65.9(5.5) | |
| 上海市(2007) ^[2] | 多种类型 | 0.10 ~ 3.62(0.64) | 0.44 ~ 247(21.4) | nd ~ 10.4(2.41) | nd ~ 4.1(0.32) |
| 苏南(2002) ^[18] | 水稻田 | | 22.1 ~ 492(137) | 8.6 ~ 16.9(11.8) | |
| | 菜地 | | 17 ~ 1115(172) | 4.5 ~ 22.8(10.9) | |
| 浙北(2004) ^[19] | 水稻田 | | 3.94 ~ 363(47.5) | 0.2 ~ 20.1(1.9) | |
| | 菜地 | | 1.52 ~ 144(29) | 0.18 ~ 2.77(0.92) | |
| 北京(2006) ^[5] | 校园地 | 0.13 ~ 5.13(1.78) | 2.2 ~ 372(93.7) | 0.40 ~ 3.72(2.25) | 0.14 ~ 2.41(0.79) |
| 成都(2010) ^[20] | 菜地 | 0.22 ~ 0.90(0.54) | 16.1 ~ 99.5(53.9) | 1.31 ~ 9.34(5.01) | |
| 湘江流域(2004) ^[21] | 水稻田 | 1.13 ^a | 4.36 ~ 61.2(25.65) | | |
| | 菜地 | 5.53 ^a | 2.32 ~ 87.1(27.8) | | |
| 海河流域(2007) ^[22] | 多种类型 | | nd ~ 288(34.4) | nd ~ 1728(93.9) | |
| 印度 Dibrugarh (2009 ~ 2010) ^[23] | 水稻田 | | 75 ~ 2296(873) | 180 ~ 1586(861) | |
| | 茶园 | | 218 ~ 2129(732) | 223 ~ 1639(701) | |
| 印度 Nagaon (2009 ~ 2010) ^[23] | 水稻田 | | 166 ~ 2288(1005) | 354 ~ 1844(1056) | |
| | 茶园 | | 351 ~ 1981(872) | 294 ~ 1847(756) | |
| 墨西哥(2005) ^[24] | 多种类型 | | nd ~ 360(19) | nd ~ 0.14(0.039) | nd ~ 909(32) |

^a 为均值

为2.83,表明该区域农田土壤中的DDTs可能主要来源于三氯杀螨醇农药的使用。

自1983年我国全面禁止DDTs的使用以来,环境中DDTs的含量呈现逐渐减低的趋势^[9],且以其降解产物DDD和DDE为主^[3,7,9]。因此,环境中的 $W_{p,p-DDT}/W_{(p,p-DDD+p,p-DDE)}$ 比值常被用来揭示传统商用DDTs的残留痕迹,如果其比值 <1 ,表明该地区存在DDTs的使用历史^[4]。本研究除1个丹霞山镇果园土样外,其余样品 $W_{p,p-DDT}/W_{(p,p-DDD+p,p-DDE)}$ 的比值都 <1 ,平均值为0.25,表明该区域农田土壤DDTs残留仍受历史使用的影响。但丹霞山镇果园土样中 $W_{p,p-DDT}/W_{(p,p-DDD+p,p-DDE)}$ 的比值却为1.39,其 α -DDT的含量达4.61 ng·g⁻¹, $W_{\alpha,p-DDT}/W_{p,p-DDT}$ 比值为1.91,显示其土壤DDTs的残留主要来自三氯杀螨醇农药。

综合上述分析,北江韶关流域农田土壤环境中DDTs的来源既有传统商用DDTs的残留,也有近期三氯杀螨醇农药的施用。

商业HCHs($w_{\alpha-HCH} = 60\% \sim 70\%$, $w_{\beta-HCH} = 5\% \sim 12\%$, $w_{\gamma-HCH} = 10\% \sim 12\%$ 和 $w_{\delta-HCH} = 6\% \sim 10\%$)已在我国被禁用多年,但林丹($w_{\gamma-HCH} > 99\%$)仍被用

于农业害虫和卫生害虫的防治。商业HCHs中 $w_{\alpha-HCH}/w_{\gamma-HCH}$ 的比值为4.64 ~ 5.83,林丹中的比值 <0.01 ,通过环境中 $w_{\alpha-HCH}/w_{\gamma-HCH}$ 的比值常可以揭示HCHs的输入源^[4],即较高的 $w_{\alpha-HCH}/w_{\gamma-HCH}$ 比值表明HCHs来源于历史上商业HCHs的使用,较低的 $w_{\alpha-HCH}/w_{\gamma-HCH}$ 比值则表明近期林丹的输入。本研究 α -HCH和 γ -HCH的检出率分别只有29.4%和17.6%,可检测出样本 $w_{\alpha-HCH}/w_{\gamma-HCH}$ 的比值均值为2.27,表明商业HCHs产品和林丹在本研究区域都曾施用过。

2.3 土地利用类型对OCPs残留的影响

比较本研究不同土地利用类型OCPs的残留(表1),显示不同土地利用类型残留的OCPs种类和含量具有明显差异。一是在可检出的20种OCPs中,水稻田除了硫丹II外,其余19种均有不同程度的检出,而菜地则检测出15种,果园仅检测出9种,其中七氯、艾氏剂、异狄氏剂、异狄氏剂酮和顺式氯丹可在水稻田中检出,但在菜地和果园中并未检测出,此外,水稻田和菜地中均可检出HCHs,但在果园却未检测出。二是几种主要的OCPs组份中,水稻田总氯丹残留量均值与菜地相近,总HCHs和总

硫丹残留量均值分别是菜地的64%和28%,但总DDTs却是菜地的2倍。由于本研究DDTs占总OCPs质量的71%,研究区域土壤OCPs残留水稻田略高于菜地。导致上述结果的原因一方面可能是不同土地利用类型种植的农作物不同,使用的OCPs种类差异所致;另一方面该区域还可能存在着三氯杀螨醇新的输入源。

2.4 土地OCPs残留总量及污染评估

为进一步评估研究区域OCPs残留可能带来的影响,采用如下公式估算了北江韶关流域内水稻田、菜地及果园表层土壤中OCPs的储存量(I , kg):

$$I = \sum kwAd\rho \quad (1)$$

式中: w 是土壤中OCPs含量($\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$); A 是不同农作物的种植面积(km^2); d 是表层土壤厚度(cm); ρ 是土壤密度($1.7\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$)。结果显示该区域表层土壤中OCPs的总储存量约为342 kg,其中水稻田211 kg,菜地102 kg,果园28 kg(表3)。各OCPs组份中,DDTs储存量为243 kg,总硫丹64 kg(硫丹硫酸盐占96%),DDTs是目前北江韶关流域最主要的OCPs污染物。

表3 韶关市(翁源县和新丰县除外)表层土壤中有机氯农药残留量
Table 3 Mass inventory (kg) of OCPs in surface soils in Shaoguan

| 项目 | 水稻田 | 菜地 | 果园 | 总量 |
|--------------------------------|------|------|------|------|
| 面积/ km^2 ^a | 984 | 549 | 149 | 1680 |
| I_{HCHs} | 8.03 | 7.00 | | 15.0 |
| I_{DDTs} | 170 | 46.5 | 26.6 | 243 |
| $I_{\text{硫丹硫酸盐}}$ | 21.1 | 39.5 | 0.58 | 61.2 |
| $I_{\text{六氯苯}}$ | 2.46 | 2.87 | 0.19 | 5.52 |
| $I_{\text{灭蚊灵}}$ | 2.89 | 4.10 | 0.51 | 7.50 |
| $I_{\text{总氯丹}}$ | 0.30 | 0.11 | | 0.42 |
| $I_{\text{总硫丹}}$ | 21.1 | 42.0 | 0.58 | 63.7 |
| I_{OCPs} | 211 | 102 | 27.9 | 342 |

^a表示土壤面积数据来源于《韶关市统计年鉴2008》

我国GB 15618-1995《土壤环境质量标准》将土壤环境质量分为3类,其中规定DDTs和HCHs的限值分别为 $\leq 50\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ (1类土壤)、 $50\sim 500\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ (2类土壤)和 $500\sim 1000\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ (3类)。本研究区域所有土壤样品HCHs的质量分数均 $< 50\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$;除周田镇1个土壤样(DDTs质量分数为 $60.3\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$)外,其它土壤样品DDTs的质量分数均 $< 50\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$,也表明该区域农田土壤受DDTs和HCHs的污染程度较轻。

3 结论

(1)北江上游韶关流域农田土壤残留的OCPs以DDTs、硫丹、HCHs为主,总OCPs质量分数为 $2.71\sim 62.4\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$,平均 $11.9\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$;研究区域OCPs的源分析表明,HCHs主要来自于早期商业HCHs和林丹农药的残留,DDTs源于商业DDTs和三氯杀螨醇农药的残留。

(2)不同土地利用类型残留的OCPs种类和含量

具有明显差异,水稻田可检测出19种OCPs,菜地则可检测出15种,果园仅检测出9种;水稻田土壤OCPs的含量与果园相当,但明显高于菜地的残留水平。

(3)研究区域内表层土壤残留的OCPs总量达到342 kg,其中DDTs占71%;与国内外同类型报道相比,结合我国GB 15618-1995《土壤环境质量标准》,研究区域土壤OCPs残留的程度较低。

参考文献:

- [1] FU J M, MAI B X, SHENG G Y, et al. Persistent organic pollutants in environment of the Pearl River Delta, China: an overview[J]. Chemosphere, 2003, 52(9): 1411-1422.
- [2] JIANG Y F, WANG X T, JIA Y, et al. Occurrence, distribution and possible sources of organochlorine pesticides in agricultural soil of Shanghai, China[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 170(2/3): 989-997.
- [3] MA X, RAN Y, GONG J, et al. Concentrations and inventories of polycyclic aromatic hydrocarbons and organochlorine pesticides in watershed soils in the Pearl River Delta, China [J]. Environmental Monitoring and Assessment, 2008, 145(1/3): 453-464.
- [4] NI H G, CAO S P, JI L Y, et al. Incidence of organochlorine pesticides in soils of Shenzhen, China [J]. Journal of Environmental Monitoring, 2011, 13(2): 951-956.
- [5] WANG X, WANG D, QIN X, et al. Residues of organochlorine pesticides in surface soils from college school yards in Beijing, China [J]. Journal of Environmental Sciences, 2008, 20(9): 1090-1096.
- [6] 吴启航, 邓红梅. 广州郊区菜地、果园、稻田有机氯农药残留特征初步研究 [J]. 环境与健康杂志, 2009, 26(11): 981-984. WU Qihang, DENG Hongmei. Characters of organochlorine pesticides residues in vegetable field, orchard and paddy soil in Guangzhou suburban Areas[J]. Journal of Environment and Health, 2009, 26(11): 981-984.
- [7] GUAN Y F, WANG J Z, NI H G, et al. Organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls in riverine runoff of the Pearl River Delta, China: Assessment of mass loading, input source and environmental fate [J]. Environmental Pollution, 2009, 157(2): 618-624.
- [8] ZHANG G, MIN Y S, MAI B X, et al. Time trend of BHCs and DDTs in a sedimentary core in Macao Estuary, southern China [J]. Marine Pollution Bulletin, 1999, 39(1/12): 326-330.
- [9] ZHANG G, PAIKER A, HOUSE A, et al. Sedimentary records of DDT and HCH in the Pearl River Delta, South China [J]. Environmental Science and Technology, 2002, 36(17): 3671-3677.
- [10] 杨国义, 万开, 张天彬, 等. 广东省典型区域农业土壤中有机氯农药含量及其分布特征[J]. 农业环境科学学报, 2007, 26(5): 1619-1623. YANG Guoyi, WAN Kai, ZHANG Tianbin, et al. Residues and distribution characteristics of organochlorine pesticides in agricultural soils from typical areas of Guangdong Province [J]. Journal of Agro-Environment Science, 2007, 26(5): 1619-1623.
- [11] LI A, TANABE S, JIANG G, et al. Persistent Organic Pollutants in Asia: Sources, Distributions, Transport and Fate[M]. Elsevier press, 2007.
- [12] QIU X, ZHU T, YAO B, et al. Contribution of dicofol to the current DDT pollution in China[J]. Environmental Science and Technology, 2005, 39(12): 4385-4390.
- [13] 安太成, 陈嘉鑫, 傅家谟, 等. 珠三角地区POPs农药的污染现状及控制对策[J]. 生态环境, 2005, 14(6): 981-986. AN Taicheng, CHEN Jiaxin, FU Jiamou, et al. The Pollution situation and control strategy of persistent organic pollutants in the Pearl River delta, China [J]. Ecology Environment, 2005, 14(6): 981-986.
- [14] 华小梅, 单正军. 我国农药的生产使用状况及其污染环境因子分析

- [J]. 环境科学发展, 1996, 4(2): 33-45.
HUA Xiaomei, SHAN Zhengjun. The production and application of pesticides and factor analysis of their pollution in environment in China [J]. *Advances in Environmental Science*, 1996, 4(2): 33-45.
- [15] 关卉, 杨国义, 李丕学, 等. 雷州半岛典型区域土壤有机氯农药污染探查研究[J]. *生态环境*, 2006, 15(2): 323-326.
GUAN Hui, YANG Guoyi, LI Pixue, et al. Investigation on organochlorine pesticides pollution in soil of typical area in Leizhou peninsula [J]. *Ecology Environment*, 2006, 15(2): 323-326.
- [16] CHEN L G, RAN Y, XING B S, et al. Contents and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons and organochlorine pesticides in vegetable soils of Guangzhou, China [J]. *Chemosphere*, 2005, 60(7): 879-890.
- [17] 郝蓉, 宋艳敏, 万洪富, 等. 南亚热带典型地区农业土壤中多环芳烃和有机氯农药研究[J]. *生态学报*, 2007, 27(5): 2021-2029.
HAO Rong, SONG Yantun, WAN Hongfu, et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons and organochlorine pesticides in agricultural soils from typical area of south subtropics, China [J]. *Acta Ecologica Sinica*, 2007, 27(5): 2021-2029.
- [18] 安琼, 董元华, 王辉, 等. 苏南农田土壤有机氯农药残留规律[J]. *土壤学报*, 2004, 41(3): 414-419.
AN Qiong, DONG Yuanhua, WANG Hui, et al. Organochlorine pesticide residues in cultivated soils, in the south of Jiangsu, China [J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2004, 41(3): 414-419.
- [19] 邱黎敏, 张建英, 骆永明. 浙江农田土壤中 HCH 和 DDT 的残留及其风险[J]. *农业环境科学学报*, 2005, 24(6): 1161-1165.
QIU Limin, ZHANG Jianying, LUO Yongming. Residues of HCH and DDT in agricultural soils of north of Zhejiang and its risk evaluation [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2005, 24(6): 1161-1165.
- [20] 潘声旺, 吴云霄, 罗竞红, 等. 成都城区蔬菜地土壤中农药残留及其分布特征[J]. *生态环境学报*, 2011, 20(3): 538-543.
PAN Shengwang, WU Yunxiao, LUO Jinghong, et al. Residual of organochlorine pesticides and distribution characteristics in the vegetable soils from Chengdu region of Sichuan Province, China [J]. *Ecology and Environment Science*, 2011, 20(3): 538-543.
- [21] 陈一清, 李倦生, 吴小平, 等. 湘江流域土壤中有机氯农药的残留规律[J]. *环境科学研究*, 2008, 21(2): 63-67.
CHEN Yiqing, LI Juansheng, WU Xiaoping, et al. Studies on residues of organochloride pesticides (OCPs) in the soils of Xiangjiang river valley [J]. *Research of Environmental Science*, 2008, 21(2): 63-67.
- [22] 赵龙, 侯红, 郭平毅, 等. 海河干流及河口地区土壤中有机氯农药的分布特征[J]. *环境科学*, 2009, 30(2): 543-550.
ZHAO Long, HOU Hong, GUO Pingyi, et al. Distribution of organochlorine pesticides in soils in Haihe river and Haihe Estuary area, China [J]. *Chinese Journal of Environmental Science*, 2009, 30(2): 543-550.
- [23] MISHRA K, SHARMA C R, KUMAR S. Contamination levels and spatial distribution of organochlorine pesticides in soils from India [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2012, 76(2): 215-225.
- [24] WONG F, ALEGRIA H A, BIDLLEMAN T F. Organochlorine pesticides in soils of Mexico and the potential for soil-air exchange [J]. *Environmental Pollution*, 2010, 158(3): 748-755.
- [25] JIA H, LI Y F, WANG D, et al. Endosulfan in China I—gridded usage inventories [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2009, 16(3): 295-301.
- [26] DEARTH M A, HITES R A. Complete analysis of technical chlordane using negative ionization mass spectrometry [J]. *Environmental Science and Technology*, 1991, 25(2): 245-254.
- [27] GORMAN S. China: Alternatives to chlordane and mirex in termite control request for GEF CEO endorsement [EB]. http://www.thegef.org/gef/sites/thegef.org/files/repository/China_Demonstration_of_Alternatives_Chlordane.pdf.
- [28] LI J, ZHANG G, QI S H, et al. Concentrations, enantiomeric compositions, and sources of HCH, DDT and chlordane in soils from the Pearl River Delta, South China [J]. *Science of the Total Environment*, 2006, 372(1): 215-224.

Residual and distribution of organochlorine pesticides in agricultural soils from the upper watershed of Beijiang River in Guangdong province, China

YUE Qiang¹, GUAN Yufeng^{2,3*}, TU Xiuyun², WU Honghai²

1. Yingdong College of Life Science, Shaoguan University, Guangdong, Shaoguan 512005, China;

2. School of Chemistry and Environment, South China Normal University, Guangzhou 510006, China;

3. State Key Laboratory of Organic Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China

Abstract: A large-scale sampling program was conducted to collect soil samples (including paddy, vegetable field and orange orchard soils) from the Beijiang upper watershed in Guangdong province for assessing concentrations, sources and composition of OCPs. Twenty-seven OCPs were measured, and twenty OCPs were detected by the GC/MSD method, excepting for heptachlor epoxide, dieldrin, endosulfan I, trans-nonachlor, cis-nonachlor, endrin ketone and methoxychlor. The concentrations of OCPs ranged from 2.71 to 62.4 ng·g⁻¹, with a mean of 11.9 ng·g⁻¹. DDTs were the dominant contributors for OCPs with a concentration range of 1.82-60.3 ng·g⁻¹, followed by endosulfans and HCHs with the concentration ranges of 0.103-19.6 and nd (undetectable)-1.736 ng·g⁻¹, respectively. DDTs levels in paddy soils were comparative to those in orchard soils, while significantly higher than those in vegetable soils. OCPs compositions revealed that the sources of DDTs in soils were associated with historical technical DDT and recent dicofol, which HCHs might originate from recent lindane and historical technical HCHs. The mass inventories of OCPs estimated in agricultural soils were 342 kg, including DDTs (243 kg), endosulfans (63.7 kg), and HCHs (15.0 kg). Comparing with various studies and the “National Environmental Quality Standard for Soils of China” (GB 15618 – 1995), OCP pollutions were generally slight in present study.

Key words: agricultural soils; Beijiang river; organochlorine pesticide; residual; distribution